

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

STARK, Vera
BASF Aktiengesellschaft
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNEDate of mailing (day/month/year)
26 March 2001 (26.03.01)Applicant's or agent's file reference
0732/990001

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP99/08849International filing date (day/month/year)
18 November 1999 (18.11.99)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

BASELL POLYPROPYLEN GMBH
D-55116 Mainz
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

0621/60-78916

Facsimile No.

0621/60-43123

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

0621/60-78916

Facsimile No.

0621/60-43123

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TReATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

02 June 2000 (02.06.00)

International application No.:

PCT/EP99/08849

Applicant's or agent's file reference:

0732/990001

International filing date:

18 November 1999 (18.11.99)

Priority date:

25 November 1998 (25.11.98)

Applicant:

BINGEL, Carsten et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

24 March 2000 (24.03.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F17/00 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	REPO, T. ET AL.: "phenoxy substituted zirconocenes in ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 541, 1997, Seiten 363-366, XP004093735 das ganze Dokument	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 12, 22. September 1997 (1997-09-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 162245, HINO, T. ET AL.: "metallocene catalyst for olefin polymerization and production of polyolefins" XP002128399 Zusammenfassung & JP 09 176221 A (SUMITOMO) 8. Juli 1997 (1997-07-08)	1,4-8
	—/—	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

24. Januar 2000

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

09/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9176221	A	08-07-1997	NONE	
JP 63175004	A	19-07-1988	JP 2042369 C JP 7080932 B	09-04-1996 30-08-1995
EP 287666	A	26-10-1988	JP 7080931 B JP 63089506 A JP 7080937 B JP 63089505 A AT 89836 T AT 114678 T AT 177759 T DE 3750818 D DE 3750818 T DE 3752260 D DE 3752260 T DE 3786013 A EP 0406912 A EP 0594218 A EP 0812862 A WO 8802378 A JP 2610796 B JP 8100020 A JP 2502071 B JP 63178108 A KR 9201352 B US 5700749 A	30-08-1995 20-04-1988 30-08-1995 20-04-1988 15-06-1993 15-12-1994 15-04-1999 12-01-1995 20-04-1995 22-04-1999 02-09-1999 01-07-1993 09-01-1991 27-04-1994 17-12-1997 07-04-1988 14-05-1997 16-04-1996 29-05-1996 22-07-1988 11-02-1992 23-12-1997
WO 8703887	A	02-07-1987	AT 72819 T CN 1036016 A, B DE 3684018 A EP 0250601 A JP 7080930 B JP 62230802 A US 5700750 A US 5807801 A	15-03-1992 04-10-1989 02-04-1992 07-01-1988 30-08-1995 09-10-1987 23-12-1997 15-09-1998
DE 19547247	A	19-06-1997	BR 9606033 A CN 1160055 A EP 0780396 A JP 9176178 A US 5770752 A	01-09-1998 24-09-1997 25-06-1997 08-07-1997 23-06-1998

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 20. Februar 1989 (1989-02-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 58292, TSUTSUI, T. ET AL.: "high efficiency catalysts for alpha olefin polymerization" XP002128400 Zusammenfassung & JP 63 175004 A (MITSUI) 19. Juli 1988 (1988-07-19)	1,4-8
X	EP 0 287 666 A (MITSUI) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) das ganze Dokument	1,4-8
X	WO 87 03887 A (MITSUI) 2. Juli 1987 (1987-07-02) das ganze Dokument	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 20, 19. Mai 1997 (1997-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 264146, SCHMIDT, KATRIN ET AL: "Photochemical Isomerization of Me ₂ Si-Bridged Zirconocene Complexes. Application to Stereoselective Syntheses of ansa-Zirconocene Binaphtholat Stereoisomers" XP002128401 Zusammenfassung & ORGANOMETALLICS (1997), 16(8), 1724-1728	1-8
A	DE 195 47 247 A (HOECHST AG) 19. Juni 1997 (1997-06-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An

BASF AKTIENGESellschaft
z.H. Stark, Vera
Abteilung Patente, Marken und
Lizenzen
D-67056 Ludwigshafen
GERMANY

Patente, Marken u. Lizenzen

11. FEB. 2000

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

09/02/2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

0732/990001

WEITERES VORGEHEN

siehe Punkte 1 und 4 unten

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08849 ✓

Internationales Anmeldedatum

(Tag/Monat/Jahr)

18/11/1999 ✓

Anmelder

TARGOR GMBH et.al.

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der Internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2a) übermittelt wird.

3. ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. **Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90^{bis} bzw. 90^{ter} vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlerklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

John De Bruijn

SD

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen, die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fortsetzung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
"Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigelegt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0732/990001	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 08849	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/11/1999	(Frühester) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/11/1998
Anmelder TARGOR GMBH et.al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

1621

3

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

RECEIVED

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

TECH CENTER 1600/2900

09/856695
Translation
5630

Applicant's or agent's file reference 0732/990001	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08849	International filing date (day/month/year) 18 November 1999 (18.11.99)	Priority date (day/month/year) 25 November 1998 (25.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 17/00, C08F 10/00		
Applicant BASELL POLYOLEFINE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 March 2000 (24.03.00)	Date of completion of this report 27 February 2001 (27.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08849

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-41, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: DE-A-195 47 247 (HOECHST AG) 19 June 1997
(1997-06-19), cited in the application.

1) Novelty - PCT Article 33(1) and (2):

Claims 1-7 are novel, since the prior art does not describe a method for purifying compounds of the defined Formula Ia of Claim 1 by forming the compound of the defined Formula I, steps a)-e) of Claim 1 being carried out, the compound of Formula Ia being reacted with a different ligand replacement component "M¹YR³". Claims 1-7 therefore meet the requirements of PCT Article 33(2).

2) Inventive step - PCT Article 33(1) and (3):

Document D1, which is regarded as the closest prior art, discloses a method for the depletion of organometallic by-products in product mixtures that occur during metallocene synthesis, in particular for separating isomeric metallocenes, a mixture containing a metallocene and one or more by-products

being treated with a polar extraction agent, from which the subject matter of Claim 1 differs in that the compound of Formula Ia is reacted with a different ligand replacement component.

The present invention can therefore be considered to address the problem of developing an alternative method for purifying compounds of the defined Formula Ia.

It cannot be deduced from the prior art that the purification of compounds of the defined Formula Ia can be carried out efficiently, it being possible to react said compounds with a different ligand replacement component, and that the solubility of the complexes of Formula I would be significantly greater than the solubility of the complexes of Formula Ia (see page 37, lines 33-40; page 39, lines 17-24; page 40, lines 4-11 and 34-41; and page 42, lines 1-8). Claims 1-7 therefore meet the requirements of PCT Article 33(3).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 3 states that tetrahydrofuran (THF) and dimethoxyethane (DME) can be used in step d) of Claim 1. Step d), however, relates to a "re-crystallisation of the compound of Formula I in an aprotic **hydrocarbon**". A hydrocarbon is defined as a compound that contains **only carbon and hydrogen**. THF and DME both contain oxygen atoms and therefore cannot be defined as hydrocarbon compounds (PCT Article 6).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0732/990001	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08849	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07F17/00		
Anmelder TARGOR GMBH et.al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 27.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter McDonald, C Tel. Nr. +49 89 2399 2905 

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: DE 195 47 247 A (HOECHST AG) 19. Juni 1997 (1997-06-19) in der Anmeldung erwähnt

1) Neuheit - Art. 33(1) und 33(2) PCT:

Ansprüche 1-7 sind neu, weil ein Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der definierten Formel Ia vom Anspruch 1, unter Ausbildung der Verbindung der definierten Formel I, wobei die Schritte a)-e) vom Anspruch 1 durchgeführt werden, worin die Verbindung der Formel Ia mit einer anderen Ligandenaustauschkomponente "M¹YR³" umgesetzt wird, wird nicht im Stand der Technik beschrieben. Ansprüche 1-7 erfüllen daher die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

2) Erfinderische Tätigkeit - Art. 33(1) und 33(3) PCT:

Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei Metallocensynthese anfallen, insbesondere zur Abtrennung isomerer Metallocene, wobei eine Mischung, enthaltend ein Metallocen und eines oder mehrere Nebenprodukte mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird, von dem sich der Gegenstand des Anspruchs 1 dadurch unterscheidet, daß die Verbindung der Formel Ia mit einer anderen Ligandenaustauschkomponente umgesetzt wird.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, ein alternatives Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der definierten Formel Ia bereitzustellen.

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-41 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08849

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Daß die Aufreinigung von Verbindungen der definierten Formel Ia, wobei diese Verbindungen mit einer anderen Ligandenaustauschkomponente umgesetzt werden können, leistungsfähig durchgeführt werden kann, und daß die Löslichkeit der Komplexe der Formel I so deutlich größer als die Löslichkeit der Komplexe der Formel Ia wäre (vgl. Seite 37 Linien 33-40, Seite 39 Linien 17-24, Seite 40 Linien 4-11 und 34-41, und Seite 42 Linien 1-8), ist aus der Stand der Technik nicht ableitbar. Ansprüche 1-7 erfüllen daher die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

In Anspruch 3 steht, daß Tetrahydrofuran (THF) und Dimethoxyethan (DME) ins Schritt d) von Anspruch 1 eingesetzt werden können. Schritt d) jedoch bezieht sich auf eine "Umkristallisation der Verbindung der Formel I in einem aprotischen **Kohlenwasserstoff**". Ein Kohlenwasserstoff wird definiert als eine Verbindung die **nur Kohlenstoff und Wasserstoff** enthält. THF und DME beide enthalten Sauerstoffatome, und können somit nicht als Kohlenwasserstoffverbindungen definiert werden (Art. 6 PCT).

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 17/00, C08F 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31089 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08849 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1999 (18.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 54 350.6 25. November 1998 (25.11.98) DE 199 00 585.0 11. Januar 1999 (11.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). MÜLLER, Patrik [DE/DE]; Erfurter Strasse 91, D-67663 Kaiserslautern (DE). BRINTZINGER, Hans-Herbert [DE/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Tägerwilen (CH). DAMRAU, Hans-Robert-Hellmuth [DE/DE]; Bodanstrasse 21, D-78462 Konstanz (DE). (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF METALLOCENES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFREINIGUNG VON METALLOCENEN (57) Abstract The invention relates to a method for purifying metallocenes according to which a poorly soluble metallocene halogenide is transformed into a readily soluble and easily crystallisable metallocene by replacement of at least one halogenide ligand with another, negatively charged, ligand, after which the metallocene obtained in this way is purified by crystallization. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen, wobei ein schlecht lösliches Metallocenhalogenid durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden durch einen alternativen negativ geladenen Liganden in ein gut lösliches und gut kristallisierbares Metallocen umgewandelt wird, welches anschließend durch Kristallisation aufgereinigt wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MX	Mexiko	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen, wobei ein schlecht lösliches Metallocenhalogenid durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden durch einen alternativen negativ geladenen Liganden in ein gut lösliches und gut kristallisierbares Metallocen umgewandelt wird, welches anschließend durch Kristallisation aufgereinigt wird.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Co-Katalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Alumin-oxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

20

Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A- 669340; H.H. Brintzinger et al.; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium und Hafnium umgesetzt werden. Die gebildeten Metallocendihalogenide, in der Regel die Metallocendichloride, sind im Falle der technisch interessanten racemischen Ansa-Bis-indenyl-Metallocene, die für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen benötigt werden (EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/40331), in der Regel schwer lösliche Verbindungen. Die bei den Synthesen gebildeten Rohprodukte enthalten neben den gewünschten Metallocenen, erhebliche Mengen an anorganischen Nebenprodukten (z. B. Salze), metallorganischen Nebenprodukten (z. B. Isomere) und organischen Nebenprodukten (z. B. nicht umgesetzte substituierte Cyclopentadienylliganden). Bei der Verwendung von Metallocenen als Katalysatorkomponente, sowohl in homogenen als auch in heterogenisierten Katalysatorsystemen, beeinträchtigen die Nebenprodukte die Katalysatoraktivität bei der Olefinpolymerisation.

Für die Aufreinigung der Rohprodukte, die gewünschtes racemisches Ansa-Bis-indenyl-Metallocen enthalten, sind Methoden bekannt, durch deren Anwendung anorganische, metallorganische und organische Nebenprodukte vom gewünschten Metallocen abgetrennt werden können. In US 5,455,366 und EP 576970 werden die racemischen Metallocene durch Extraktion mit Methylenchlorid und anschließen-

der Kristallisation vom Lithiumchlorid, dem Meso-Isomer und organischen Verunreinigungen befreit. In DE 19547247 und DE 19547248 werden die Rohprodukte aus der Metallocensynthese durch Behandlung mit polaren und/oder protischen Lösungsmitteln von den unerwünschten Nebenprodukten befreit. In US 5,556,997 wird ein mit Tetrahydrofuran-haltigen Nebenprodukten verunreinigtes Metallocen durch Behandlung mit Tetrahydrofuran weiter aufgereinigt.

Obwohl mit den bekannten Methoden der größte Teil der Nebenprodukte von dem jeweils gewünschten racemischen Metallocen abgetrennt werden kann, zeigen die mit den so aufgereinigten Metallocenen hergestellten Katalysatoren, insbesondere geträgerte Katalysatoren, häufig eine unzureichende Aktivität oder der Anteil an unerwünschten niedermolekularen Polyolefinen, sogenannte extrahierbare Anteile, ist zu groß. Werden durch eine nochmalige Umkristallisation aufgereinigte Metallocene als Katalysatorkomponente eingesetzt, gelingt es, die eben genannten Nachteile bei der Polymerisation zu vermeiden. Wegen der Schwerlöslichkeit der technisch relevanten Ansa-Bisindenyl-metallocendichloride werden jedoch große Mengen Lösungsmittel benötigt. Somit stellt die einfache Umkristallisation der Metallocendichloride einen unwirtschaftlichen Prozeßschritt dar.

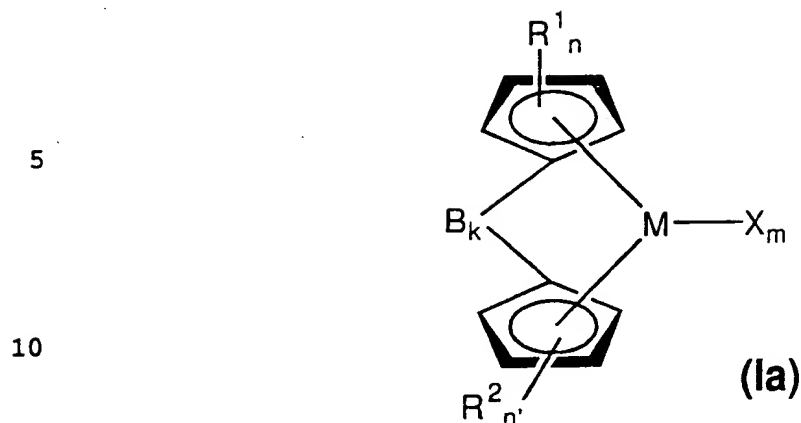
Es bestand also die Aufgabe, ein wirtschaftliches Aufreinigungsverfahren zu finden, um Metallocene mit der geforderten Qualität bereitstellen zu können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch ein einfaches Verfahren die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird, wobei die schwerlöslichen, unzureichend aufgereinigten Metallocenhalogenide durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden in besser lösliche und gut kristallisierbare Metallocene umgewandelt werden, und die so hergestellten neuen Metallocene nach Abtrennung von unlöslichen Bestandteilen durch Kristallisation aufgereinigt erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der Formel (Ia)

40

45



worin

15

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

20 R¹

gleich oder verschieden sind und ein Rest $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl,

25

oder R^1 eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist,

30

35

oder zwei oder mehrere Reste R^1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

40 R²

gleich oder verschieden sind und Rest $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl,

45

oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,

oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,

n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,

n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,

m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,

k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metalloccen, für k = 1 ein verbrücktes Metalloccen vorliegt, wobei k = 1 bevorzugt ist, und

B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet, bedeutet

umfassend die Schritte:

a) Umsetzung der Verbindung der Formel (Ia) mit einer Ligandenaustausch-komponente

M¹YR³

worin

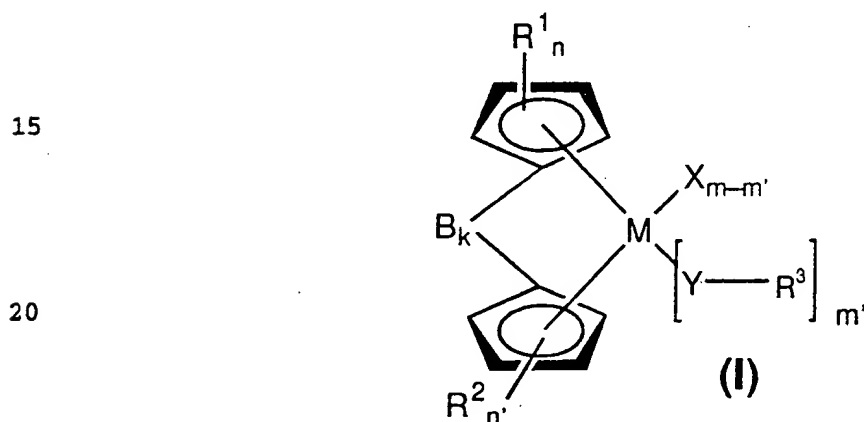
M¹ ein Kation oder Kationfragment, insbesondere Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumskation ist,

R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₄₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder

Chinoly1, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

- 5 Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³₂, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, (=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist.

10 unter Ausbildung der Verbindung der Formel (I)



25 worin

M, R¹, R², R³, X, Y, n, n', m, k, B und R¹² die vorstehende Bedeutung haben und

30 m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

wobei die Verbindung der Formel M¹X, wobei M¹ und X die vorstehenden Bedeutungen haben, abgespalten wird, in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,

35

b) gegebenenfalls Abtrennung von festen Rückständen der Formel M¹X

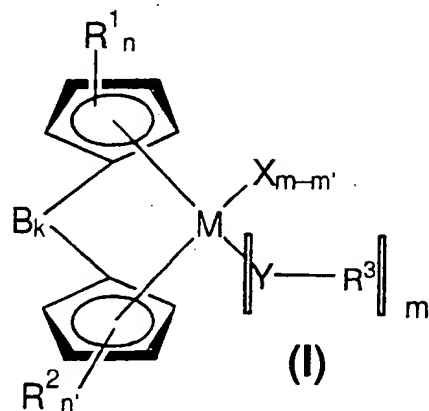
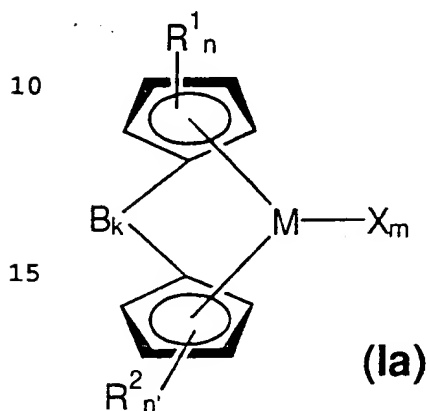
40 c) gegebenenfalls Abtrennen des inerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,

d) Umkristallisation der Verbindung der Formel (I) in einem aprotischen Kohlenwasserstoff,

45 e) Abtrennen der Verbindung der Formel (I) von der Mutterlauge.

Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren, wird ein Metallocen der Formel (Ia) in ein Metallocen der Formel (I) überführt und anschließend umkristallisiert.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren steht die Verbindung der Formel (Ia) und (I) für die Verbindungen



20

worin

- M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,
- 25

- R¹ gleich oder verschieden sind und ein Rest Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,
- 30

- oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,
- 35
- 40

- oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 45

- R^2 gleich oder verschieden sind und Rest $Si(R^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{14} -Aryl, C_5 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl,
- oder R^2 eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist,
- oder zwei oder mehrere Reste R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^2 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- R^3 gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C_1 - C_{40} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl ist,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR^3_2 , NR^3 , $NR^3(CO)-$, $NR^3(SO_2)-$, PR^3 , $P(=O)R^3$, $O(CO)-$ oder $O(SO_2)-$ ist.
- n gleich 1 bis 5 für $k = 0$, und n gleich 0 bis 4 für $k = 1$ ist,
- n' gleich 1 bis 5 für $k = 0$, und n' gleich 0 bis 4 für $k = 1$ ist,
- m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,
- m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

k gleich Null oder 1 ist, wobei für $k = 0$ ein unverbrücktes Metalloccen, für $k = 1$ ein verbrücktes Metalloccen vorliegt, wobei $k = 1$ bevorzugt ist, und

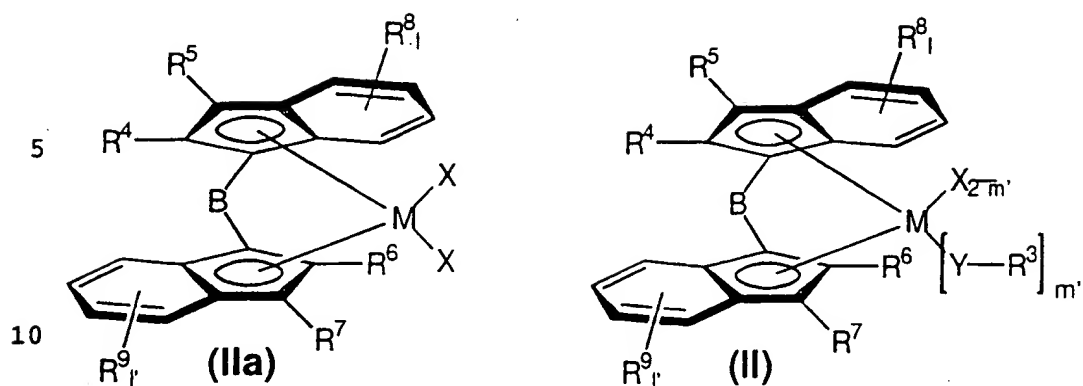
5 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet.

Beispiele für B sind Gruppen $M^3R^{13}R^{14}$, worin M^3 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^{13} und R^{14} gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B
 10 gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $Si(CH_3)(SiR^{20}R^{21}R^{22})$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder
 15 $2,2'-(C_6H_4)_2$. Wobei $R^{20}R^{21}R^{22}$ gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten. B kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren werden Metalloccenhalogenide der Formel (Ia) durch Umsetzung mit einer Ligandaustauschkomponente in einem Reaktionsschritt direkt zu Metalloccenen der Formel (I) umgesetzt, welche auf Grund ihrer guten Löslichkeit durch Kristallisation in hoher Raum-Zeit-Ausbeute in
 25 der benötigten Reinheit erhalten werden.

Bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metalloccen der Formel (Ia) ein verbrücktes Metalloccen der Formel (I) gebildet wird, insbesondere solche verbrückten Metalloccene, in denen k gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit
 30 C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{18} -Alkyl oder
 35 C_6 - C_{18} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Besonders bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metalloccen der Formel (IIa) ein verbrücktes Metalloccen der Formel (II) gebildet wird,
 40



worin

15 M gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₃₀ -
 20 kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, wie
 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclo-
 hexyl oder Octyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Hete-
 roaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl,
 C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluor-
 haltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkyl-
 aryl ist,

25 R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,
 eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt
 C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder
 Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl,
 30 C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,
 C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges
 C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges
 C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

35 R⁵, R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,
 eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt
 C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder
 Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl,
 C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,
 40 C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges
 C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges
 C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

45 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,
 Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe
 bedeuteten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte
 C₁-C₁₈-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cy-

- clohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind, und zwei Reste R⁸ oder R⁹ ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³₂, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, P(=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist,
- 1, 1' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,
- m' gleich 1 oder 2 ist,
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet.
- Beispiele für B sind Gruppen M³R¹³R¹⁴, worin M³ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Kohlenstoff und Silizium, und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden Wasserstoff, eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂C, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, Si(CH₃)(SiR²⁰R²¹R²²), (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Wobei R²⁰R²¹R²² gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten.
- Ganz besonders bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metallocen der Formel (IIa) ein verbrücktes Metallocen der Formel (II) gebildet wird, worin
- M gleich Zirkonium ist,

- R^3 gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C_1-C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl ist,
- 5 R^4, R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,
- 10 R^5, R^7 gleich Wasserstoffatome sind,
- R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C_1-C_{20} - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte
- 20 C_1-C_8 -Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkylalkenyl, eine C_6-C_{18} -Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Toly, Xyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C_5-C_{18} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{12} -Arylalkyl, C_7-C_{12} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_8 -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{18} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{12} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7-C_{12} -Alkylaryl ist,
- 25
- 30 X Chlor ist,
- Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein
- 35 Fragment CR^3_2 , NR^3 , $NR^3(CO)-$, $NR^3(SO_2)-$, PR^3 , $P(=O)R^3$, $O(CO)-$ oder $O(SO_2)-$ ist,
- 1, 1' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,
- 40 m' gleich 1 oder 2 ist, bevorzugt 1, und
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich
- 45 $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, CH_2CH_2 ,

$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$ ist, besonders bevorzugt $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, CH_2 und CH_2CH_2 ist.

Im Falle, daß $\text{Y} = \text{Sauerstoff}$ und R^3 gleich Alkenyl, können im
5 Alkenylrest einzelne CH_2 -Einheiten durch $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}$ oder $\text{C}(\text{O})\text{NR}^3$ substituiert sein.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II zeichnen sich dadurch aus, daß
10 sie im Vergleich zu den entsprechenden Metalloccen der Formeln (Ia) und (IIa) eine deutlich bessere Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln zeigen. Eine deutlich besser Löslichkeit soll bedeutet, daß sich die molaren Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln mindestens verdoppeln, bevorzugt mehr als
15 vervierfachen und ganz besonders bevorzugt mehr als veracht-fachen.

Als inerte organische Lösungsmittel für Metallocene werden für gewöhnlich aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aber
20 auch halogenhaltige, sauerstoffhaltige oder stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Nicht einschränkende Beispiele für die einzelnen Lösungsmittelklassen sind Heptan, Toluol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Triethylamin.

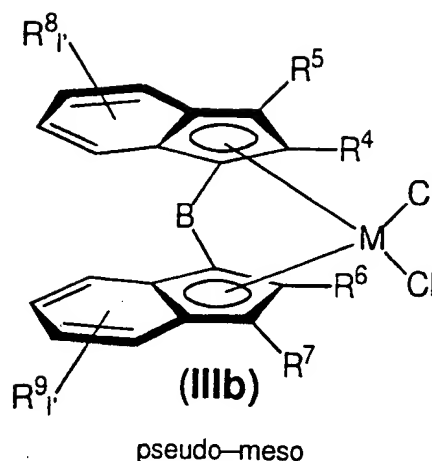
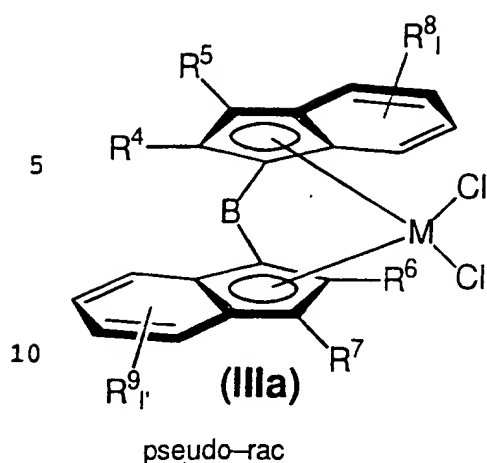
25 Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa), also racemische Metalloccendichloride, eingesetzt, wie sie in EP-A-0485823, EP-A-0549900, EP-A-0576970, WO 98/22486 und WO 98/40331 genannt werden. Diese sind Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

30

Es können aber auch beliebige Gemische aus dem racemischen Metalloccendichlorid der Formel (IIIa) mit dem entsprechenden meso-Metalloccendichlorid der Formel (IIIb) bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzt werden, wobei die Symbole
35 und Indices wie bei Formel (IIa) definiert sind.

40

45



15 Die in dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzten Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa), bevorzugt die Metallocene der Formel (IIa), können so eingesetzt werden, wie sie direkt aus der Metallocen-Synthese zusammen mit den anorganischen, metallor-

20 nach Abtrennung eines Großteils der Nebenprodukte gemäß einem der oben genannten bekannten Aufreinigungsverfahren erhalten werden können.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die bei

25 dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren einsetzbaren Metallocene der Formel (Ia) oder (IIa) sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 30 Methylidenbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Isopropylidenbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkonium-

35 dichlorid
 Methylidenbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Isopropylidenbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkonium-

40 dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Methylidenbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Isopropylidenbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)-zirkoniumdichlo-

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 10 Methylidenbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Isopropylidenbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 35 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 40 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-1,3,5-cycloheptatrienyl]-zirkoniumdichlorid
- 45 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-1,3,5-cycloheptatrienyl)-4,6,6-trimethyl-1,3,5-cycloheptatrienyl]-zirkoniumdichlorid

ERSATZBLATT (REGEL 26)

- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(5-4,5-tetrahydropentalen)]- zirkoniumdichlorid
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
- 5 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
- 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(5-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
- 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid
- Isopropyliden-bisindenyl-zirkoniumdichlorid
- Isopropyliden-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
- 15 Isopropyliden-cyclopentadienyl-indenyl-zirkoniumdichlorid
- Diphenylmethyliden-(cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
- Diphenylmethyliden-(3-methyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Diphenylmethyliden-(3-isopropyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
- Diphenylmethyliden-(3-tert.-butyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
- 25 Diphenylsilandiyl-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- 35 umdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 45 niumdichlorid
- Isopropylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 40 Isopropylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Methylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Isopropylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

CL 26)

- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-
- 10 zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 25 umdichlorid
- Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2
- 40 tyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)-zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)-zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)-zirkoniumdichlorid

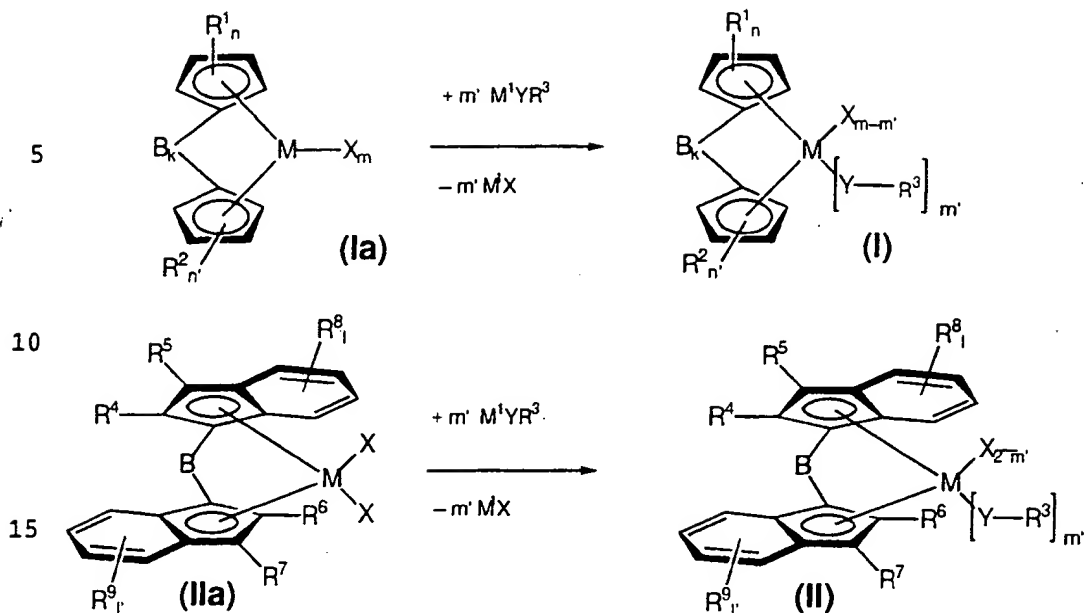
ERSATZBLATT (REGEL 26)

STÄTTUNG
- - - - -
- - - - -
- - - - -

- Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
- 10 -zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
- 30 Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren wird mindestens ein Metallocenhalogenid der Formel (Ia) oder (IIa) mit mindestens einer Ligandaustauschkomponente M^1YR^3 umgesetzt, wobei die Metallocene der Formel (I) oder (II) entstehen. Dabei dient die Ligandaustauschkomponente zur Einführung des Liganden $Y-R^3$. Die Metallocene der Formel (I) und (II) lassen sich auf Grund ihrer guten Löslichkeit mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten durch Kristallisation in der benötigten Qualität gewinnen. Die bei dem Ligandaustausch entstehenden Salze lassen sich beispielsweise durch bekannte Filtrationstechniken entfernen.

40

45



20 Dabei ist M^1 gleich einem Kation oder Kationfragment wie beispielsweise Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumkation, und die übrigen Reste sind wie oben definiert.

25 Der Austausch der Halogenidliganden in Metallocenhalogeniden durch andere Liganden ist im Prinzip bekannt. Insbesondere der Austausch von Chloridliganden durch andere Anionen, die als Liganden am Zirkonocen dienen können, ist beschrieben worden (z. B.: Austausch Chlorid gegen Aryloxid: T. Repo et al., J. Organomet. Chem. 541 (1997), 363 und dort zitierte Literatur; B. Khera et al., Polyhedron 3 (5), (1984), 611 und dort zitierte Literatur; B. Khera et al., Polyhedron 2 (11), (1983), 1177; Austausch Chlorid gegen Alkyl oder Aryl: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., S. 573, 575, 577; Austausch Chlorid gegen Carboxylat: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., S. 525; Austausch Chlorid gegen verschiedene weitere Anionen: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry 30 II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., Kapitel 5, 10 und 11)

Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren werden zunächst Metallocenhalogenide mit Salzen der Formel M^1-Y-R^3 in einen inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in einem Temperaturbereich von 0°C bis +200°C umgesetzt, bevorzugt in einem Tempera- 45

turbereich von 40°C bis 140°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 60°C und 110°C.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzte
5 Verbindung M^1-Y-R^3 läßt sich beispielsweise durch Deprotonierung der aciden Verbindung

H-Y- R^3 mit einer geeigneten Base, wie zum Beispiel Butyllithium, Methyllithium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Natrium, Kalium, Gri-
10 gnardverbindungen oder auch Aminen in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch herstellen, oder M^1-Y-R^3 ist ein kommerziell erhältliches Metallorganyl wie ein Lithiumorganyl, zum Beispiel Methyllithium, ein Aluminiumorganyl, wie zum Beispiel Trimethylaluminium, oder eine Grignardverbindung, wie zum Beispiel
15 Benzylmagnesiumchlorid.

Nichteinschränkende Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, die halogeniert sein können, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorben-
20 zol, Fluorbenzol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan, Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP), Sulfoxide wie Dimethylsulf-
25 oxid (DMSO), Phosphoramide wie Hexamethylphosphorsäuretriamid, Harnstoff-Derivate wie 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, Ketone wie Aceton, Ethylmethylketon, Ester wie Essigsäureethylester, Nitrile wie Acetonitril sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt die anschließende Umsetzung mit
30 dem Metallocendichlorid durchgeführt werden kann. Nichteinschränkende Beispiele hierfür sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

35

Bei den Verbindungen des Typs H-Y- R^3 handelt es sich beispielsweise um die Stoffklassen der Alkohole, der Phenole, der Carbonsäuren, der Alkyl- und Arylsulfonsäuren, der primären und sekundären Amine, der primären und sekundären Aniline, der Carbonsäure
40 amide, der Sulfonsäureamide, der Dialkyl- oder Diarylphosphine und der Dialkyl- oder Diarylphosphinoxide. Beispiele für CH-acide, enolisierbare Verbindungen H-Y- R^3 sind Malonsäureester, Cyanessigester, Acetessigester, 1,3-Diketone, enolisierbare Ester und enolisierbare Ketone.

45

Bevorzugt enthalten Verbindungen des Typs H-Y-R³ nur eine funktionelle Gruppe H-Y und der Rest R³ ist wie oben beschrieben definiert.

- 5 Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen der Formel H-Y-R³ sind:

- 2,4-Di-tert.-butyl-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-phenol; 3,5-Di-tert.-butyl-phenol; 2,6-Di-sec.-butyl-phenol; 2,4-Dimethylphenol;
10 2,3-Dimethylphenol; 2,5-Dimethylphenol; 2,6-Dimethylphenol;
3,4-Dimethylphenol; 3,5-Dimethylphenol; Phenol; 2-Methylphenol;
3-Methylphenol; 4-Methylphenol; 2-Ethylphenol; 3-Ethylphenol;
4-Ethylphenol; 2-sec.-Butylphenol; 2-tert.-Butylphenol; 3-tert.-Butylphenol; 4-sec.-Butylphenol; 4-tert.-Butylphenol; 2-Isopropyl-5-methylphenol;
15 4-Isopropyl-3-methylphenol; 5-Isopropyl-2-methylphenol; 5-Isopropyl-3-methylphenol; 2,4-Bis-(2-methyl-2-butyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol; 4-Nonylphenol;
2-Isopropylphenol; 3-Isopropylphenol; 4-Isopropylphenol; 2-Propylphenol;
20 4-Propylphenol; 2,3,5-Trimethylphenol; 2,3,6-Trimethylphenol; 2,4,6-Trimethylphenol; 3,4,5-Trimethylphenol;
2-tert.-Butyl-4-methylphenol; 2-tert.-Butyl-5-methylphenol;
2-tert.-Butyl-6-methylphenol; 4-(2-Methyl-2-butyl)-phenol;
2-tert.-Butyl-4-ethylphenol; 2,6-Diisopropylphenol; 4-Octylphenol;
25 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol; 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol; 4-Dodecylphenol; 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol; 3-(Pentadecyl)-phenol;
2-Methyl-1-naphthol;
30 1-Naphthol; 2-Naphthol; 1-Acenaphthenol; 2-Hydroxybiphenyl; 3-Hydroxybiphenyl; 4-Hydroxybiphenyl; Hydroxypyridine; Hydroxychinoline; 2-Hydroxycarbazol; Hydroxychinaldine; 8-Hydroxychinazolin;
2-Hydroxychinoxalin; 2-Hydroxydibenzofuran; 2-Hydroxydiphenylmethan, 1-Hydroxyisochinoline, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthol; Methanol;
35 Ethanol; Propanol; Isopropanol; Butanol; tert-Butanol; Isobutanol; 2-Butanol; Hexanol; Cyclohexanol; Octadecanol; Benzylalkohol; 2-Methylbenzylalkohol; 3-Methylbenzylalkohol; 4-Methylbenzylalkohol; Anilin; N-Methylanilin; o-Toluidin; 2,3-Dimethylanilin; 2,4-Dimethylanilin; 2,5-Dimethylanilin; 2,6-Dimethylanilin;
40 N-Ethylanilin; 2-Ethylanilin; N-Ethyl-o-toluidin; N-Ethyl-m-toluidin; 2-Isopropylanilin; 2-Propylanilin; 2,4,6-Trimethylanilin; 2-tert.-Butylanilin; 2,3-Dimethyl-N-ethylanilin; Isopropylamin; tert.-Butylamin; Diethylamin; N-Methylisopropylamin; N-Ethylisopropylamin; Diisopropylamin; N-Methyl-tert.-butyl-amin;
45 N-Benzylmethylamin; 2-Methylbenzylamin; 3-Methylbenzylamin; 4-Methylbenzylamin; 1-Phenylethylamin; 2-Phenylethylamin; Essigsäure; Propionsäure; Buttersäure; Phenylelessigsäure; Benzoesäure; Toly-

säure; Dimethylbenzoesäure; 4-tert.-Butylbenzoesäure; Methansulfonsäure; Trifluormethansulfonsäure; p-Toluolsulfonsäure; N-Methylacetamid; N-Methylpropionsäureamid; Benzamid; Diphenylphosphin; Malonsäuredimethylester; Malonsäurediethylester; Methylmalonsäuredimethylester; Methylmalonsäurediethylester; Ethylmalonsäurediethylester; Acetessigsäuremethylester; Acetessigsäureethylester; 2-Ethyl-acetessigsäureethylester; 1,3-Pentandion; Dibenzoylmethan; Phenylessigsäuremethylester; Isobuttersäuremethylester; Acetophenon; tert.-Butylmethylketon und Phenylacet-

10 ton.

Das molare Verhältnis von Reagenz M^1-Y-R^3 zum Metallocenhalogenid, insbesondere zum Metallocendichlorid (z. B. der Formel III) liegt im allgemeinen zwischen 5 : 1 bis 0.8 : 1 bevorzugt zwischen 2.5

15 : 1 bis 0.9 : 1.

Die Konzentration an Metallocendichlorid (z. B. der Formel IIa) bzw. an Reagenz M^1-Y-R^3 in der Reaktionsmischung liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 0,001 mol/l und 8 mol/l, bevorzugt im

20 Bereich zwischen 0,01 und 3 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 0,05 mol/l und 2 mol/l.

Die Dauer der Umsetzung des Metallocendichlorids (z. B. der Formel IIa) mit dem Reagenz M^1-Y-R^3 liegt im allgemeinen im Bereich

25 zwischen 5 Minuten und 1 Woche, bevorzugt im Bereich zwischen 15 Minuten und 48 Stunden.

Nach Umwandlung der Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa) in die Metallocene der Formeln (I) und (II), werden vor dem Auskristallisieren der neuen Metallocene bevorzugt unlösliche Bestandteile

30 wie zum Beispiel die gebildeten Salze oder Metalloxyhalogenide abgetrennt. Bevorzugt wird dazu eine Lösung oder Suspension der neuen Metallocene in dem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das schon bei der Ligandaustauschreaktion eingesetzt

35 wurde, filtriert und extrahiert. Bevorzugt wird die Umkristallisation in aprotischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere polaren, aprotischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

40 Das bei der Extraktion eingesetzte Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch hat eine Temperatur zwischen 20°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches. Bevorzugt wird bei der Extraktion in einem Temperaturbereich 0-20°C unter-

45 halb der Siedetemperatur gearbeitet.

Die so gewonnene Lösung des neuen Metallocens wird eventuell eingeeengt, und anschließend kristallisiert das neue Metallocen aus. Die Kristallisation wird im Temperaturbereich von -78°C bis 200°C durchgeführt, bevorzugt im Bereich von -30°C bis 110°C , besonders

5 bevorzugt im Bereich von -15°C bis 30°C .

Das durch Kristallisation anfallende aufgereinigte Metallocen kann wiederum durch Filtrationstechniken von der Mutterlauge isoliert werden.

10

10 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in vorhandenen
Apparaturen mindestens doppelt soviel Metalloxyden aufgereinigt
werden wie bisher. In bevorzugten Ausführungsformen wird dieser
Faktor noch deutlich übertroffen, so daß kostspielige Kapazität-
15 serweiterungen vermieden werden können.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation. Je nach Substitutionsmuster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt isomerenrein eingesetzt.

Bevorzugt werden die pseudo-rac isomeren Metallocene der Formel
25 II eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II eignen sich insbesondere als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefi-
30 nen durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein Metallocen enthält. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

35

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II, insbesondere der Formel II, können zur Polymerisation eines oder mehrerer Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ verwendet werden, worin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und R^{α} und R^{β} zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 1,3-Heptadien, 1,3-Octadien, 1,4-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,4-Heptadien, 1,4-Octadien, 1,5-Hexadien, 1,5-Heptadien, 1,5-Octadien, 1,6-Heptadien, 1,6-Octadien, 1,7-Octadien, 1,8-Octadien, 1,9-Decadien, 1,10-Decadien, 1,11-Undecadien, 1,12-Dodecadien, 1,13-Tridecadien, 1,14-Tetradecadien, 1,15-Pentadecadien, 1,16-Hexadecadien, 1,17-Heptadecadien, 1,18-Octadecadien, 1,19-Nonadecadien, 1,20-Eicosaediene, 1,21-Hicosaediene, 1,22-Hicosaediene, 1,23-Hicosaediene, 1,24-Hicosaediene, 1,25-Hicosaediene, 1,26-Hicosaediene, 1,27-Hicosaediene, 1,28-Hicosaediene, 1,29-Hicosaediene, 1,30-Hicosaediene, 1,31-Hicosaediene, 1,32-Hicosaediene, 1,33-Hicosaediene, 1,34-Hicosaediene, 1,35-Hicosaediene, 1,36-Hicosaediene, 1,37-Hicosaediene, 1,38-Hicosaediene, 1,39-Hicosaediene, 1,40-Hicosaediene, 1,41-Hicosaediene, 1,42-Hicosaediene, 1,43-Hicosaediene, 1,44-Hicosaediene, 1,45-Hicosaediene, 1,46-Hicosaediene, 1,47-Hicosaediene, 1,48-Hicosaediene, 1,49-Hicosaediene, 1,50-Hicosaediene, 1,51-Hicosaediene, 1,52-Hicosaediene, 1,53-Hicosaediene, 1,54-Hicosaediene, 1,55-Hicosaediene, 1,56-Hicosaediene, 1,57-Hicosaediene, 1,58-Hicosaediene, 1,59-Hicosaediene, 1,60-Hicosaediene, 1,61-Hicosaediene, 1,62-Hicosaediene, 1,63-Hicosaediene, 1,64-Hicosaediene, 1,65-Hicosaediene, 1,66-Hicosaediene, 1,67-Hicosaediene, 1,68-Hicosaediene, 1,69-Hicosaediene, 1,70-Hicosaediene, 1,71-Hicosaediene, 1,72-Hicosaediene, 1,73-Hicosaediene, 1,74-Hicosaediene, 1,75-Hicosaediene, 1,76-Hicosaediene, 1,77-Hicosaediene, 1,78-Hicosaediene, 1,79-Hicosaediene, 1,80-Hicosaediene, 1,81-Hicosaediene, 1,82-Hicosaediene, 1,83-Hicosaediene, 1,84-Hicosaediene, 1,85-Hicosaediene, 1,86-Hicosaediene, 1,87-Hicosaediene, 1,88-Hicosaediene, 1,89-Hicosaediene, 1,90-Hicosaediene, 1,91-Hicosaediene, 1,92-Hicosaediene, 1,93-Hicosaediene, 1,94-Hicosaediene, 1,95-Hicosaediene, 1,96-Hicosaediene, 1,97-Hicosaediene, 1,98-Hicosaediene, 1,99-Hicosaediene, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,4-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,5-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,6-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,7-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,8-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,9-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,10-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,11-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,12-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,13-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,14-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,15-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,16-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,17-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,18-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,19-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,20-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,21-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,22-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,23-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,24-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,25-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,26-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,27-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,28-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,29-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,30-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,31-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,32-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,33-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,34-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,35-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,36-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,37-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,38-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,39-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,40-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,41-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,42-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,43-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,44-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,45-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,46-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,47-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,48-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,49-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,50-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,51-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,52-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,53-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,54-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,55-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,56-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,57-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,58-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,59-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,60-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,61-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,62-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,63-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,64-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,65-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,66-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,67-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,68-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,69-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,70-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,71-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,72-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,73-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,74-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,75-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,76-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,77-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,78-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,79-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,80-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,81-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,82-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,83-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,84-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,85-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,86-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,87-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,88-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,89-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,90-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,91-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,92-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,93-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,94-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,95-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,96-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,97-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,98-Dimethyl-1,3-Butadien, 2,99-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,4-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,5-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,6-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,7-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,8-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,9-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,10-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,11-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,12-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,13-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,14-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,15-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,16-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,17-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,18-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,19-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,20-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,21-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,22-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,23-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,24-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,25-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,26-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,27-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,28-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,29-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,30-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,31-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,32-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,33-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,34-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,35-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,36-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,37-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,38-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,39-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,40-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,41-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,42-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,43-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,44-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,45-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,46-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,47-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,48-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,49-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,50-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,51-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,52-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,53-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,54-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,55-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,56-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,57-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,58-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,59-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,60-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,61-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,62-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,63-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,64-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,65-Dimethyl-1,3-Butadien, 3,66-Dimethyl-1,3

ERSATZBLATT (REGEL 26)

fine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden Ethylen oder Propylen homopolymerisiert, oder Ethylen mit einem oder mehreren cyclischen Olefinen, wie Norbornen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethylen/Norbornen-Copolymere, Ethylen/Propylen-Copolymere und Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Copolymere.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II, zeigen gegenüber den Dihalogen-Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Polyolefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermolekularen extrahierbaren Anteile.

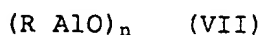
Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Gasphasen- und Massepolymerisation.

Bevorzugt enthält der eingesetzte Katalysator eine der bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocenverbindungen. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Metallocenverbindungen eingesetzt werden, z. B. zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

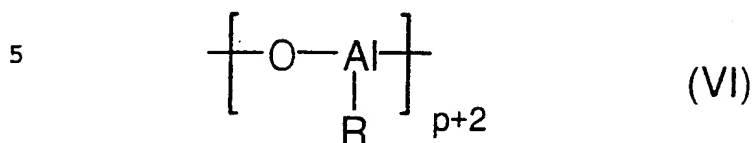
Der Cokatalysator, der zusammen mit einem bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II das Katalysatorsystem bildet, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII)

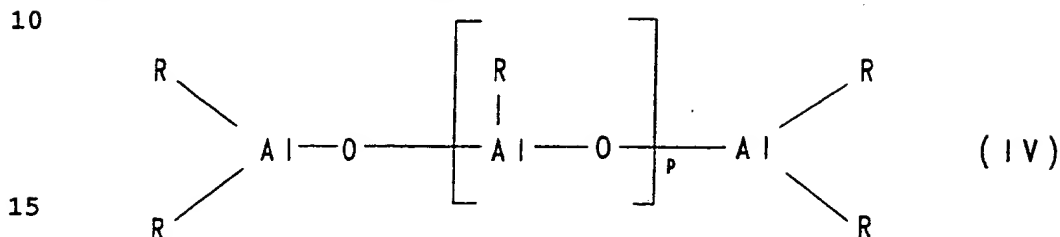


verwendet.

Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel (VI)



oder linear wie in Formel (IV)



oder vom Cluster-Typ wie in Formel (V)

20

25

30

sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Reste R in den Formeln (IV), (V), (VI) und (VII) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

45

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

5

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminium-kohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydroaluminium-kohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, 10 fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0,302,424).

20 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

25 Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, 30 wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, 35 Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran,

Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, 40 Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BO}]_2\text{Al-Me}$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BO}]_3\text{Al}$ und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

45 Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,

SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden protonierte Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, 5 Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen oder das Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche ionische Verbindungen sind

10

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,

15

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,

20

N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

25

Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

30

Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder

35

Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.
Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

40

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

45

7,8-Dicarbaundecaboran(13),
Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,

- Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
 Tri(butyl)ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
 4-Carbanonaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
 5 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
 Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
 Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
 10 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),
 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)fer-
 rat(III)

15 von Bedeutung.

Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vorliegen können, sind die in EP-A-0924223, DE-A-19622207, EP-A-0601830, EP-A-0824112, EP-A-0824113, WO 99/06414, EP-A-0811627
 20 und DE-A-19804970 genannten Verbindungen zu verwenden.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorgani-
 25 sche Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid,
 30 Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

35

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen
 40 Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g
 45 und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als
5 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und
10 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberflä-
15 che erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die
20 Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen.
25 Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Di-
30 butylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösungs-
35 mittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer
40 der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie sie bereits zuvor beschrieben wor-
45 den sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder im Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein inertisierter Träger gemischt werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

25

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- 30 a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente, erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren, die zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.
- 35 b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösungsmittel von der resultierenden Mischung
- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- 40 e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.
- 45 Bevorzugte Lösungsmittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind

und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

10

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

30

Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50 und 100 °C.

Die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösungsmittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivierte Metallocen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metallocen-Cokatalysator-gemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

5

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

10

Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösungsmittels als

15 auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösungsmittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösungsmittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösungsmittel ist der sichtbare Anteil an Lösungsmittel in der Mischung. Unter Restlösungsmittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

25 Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösungsmittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösungsmittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösungsmittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner
35 Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

40 Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente, oder beispielsweise eines Antistatikums zugesetzt werden.

45

Als Antistatikum wird üblicherweise eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt. Derartige Antistatika werden beispielsweise in EP-A-0,636,636 beschrieben.

5

Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung (I) beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I oder II, die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlich ist.
- 15 Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II, zeigen gegenüber den Dihalogen-

- 20 Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Polyolefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermolekularen extrahierbaren Anteile.
- 25 Das dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Ma-
- 30 gnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan, eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird den Monomeren oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung der Monomere von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der
- 35 eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

- 40 Bei der Polymerisation kann das Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

- Die mit dem Katalysatorsystem, das mindestens eines der bei dem
- 45 erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II enthält, dargestellten Polymere, zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornan-

teile auf. Bei der Polymerisation mit dem Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit
5 außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

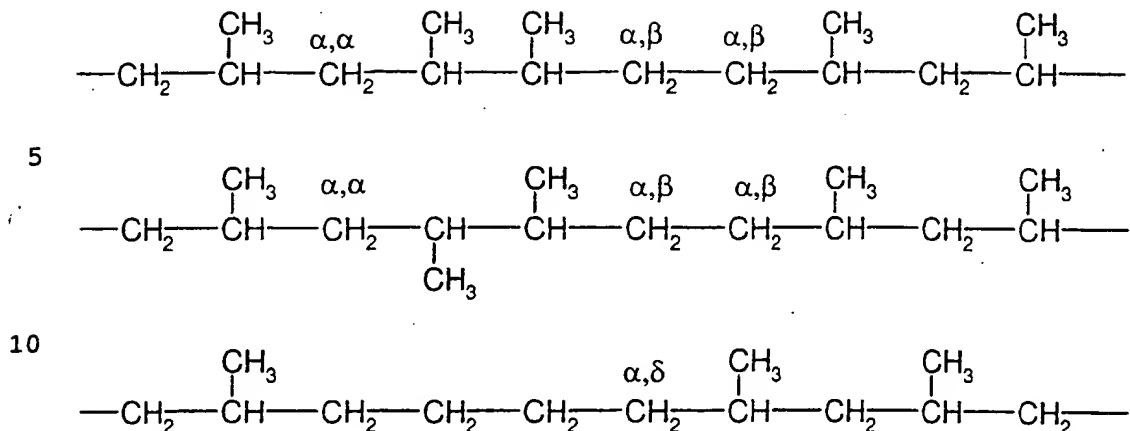
Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polymeren, insbesondere von Polypropylen, ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermitteln lassen.
10

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan- d_2 bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle ^{13}C -NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan- d_2 ($\delta = 73.81 \text{ ppm}$) geeicht.
15

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16
20 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm-Triade ($\delta = 21.0 \text{ ppm}$ bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ($\delta = 19.5 \text{ ppm}$ bis 20.3 ppm)
25 und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ($\delta = 20.3 \text{ ppm}$ bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:
30

$$35 \text{ TT (\%)} = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \cdot 100$$

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette inseriert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30,
40 (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:



Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach
15 folgender Formel berechnet werden:

$$\text{RI (\%)} = 0.5 \text{ Ia},\beta (\text{Ia},\alpha + \text{Ia},\beta + \text{Ia},\delta) \cdot 100,$$

wobei

20

Ia,α die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 41.84, 42.92$ und 46.22 ppm,

Ia,β die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$ und 35.57 ppm

25

sowie

Ia,δ die Intensität des Resonanzsignals bei $\delta = 37.08$ ppm bedeuten.

30

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten $\text{RI} < 0.5\%$ bei einer Triaden-Taktizität $\text{TT} > 98.0\%$ und einen Schmelzpunkt $> 153^\circ\text{C}$ aus, wobei M_w/M_n des er-
35 findungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

Die mit dem Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz
40 des Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fa-
45 sern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organo-
5 metallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

10 Beispiel 1: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butylphenolat) (1)

20.6 g (0.1 mol) 2,4-Di-tert.-butylphenol wurden in 200 ml To-
15 luol/20 ml THF bei Raumtemperatur mit 37.2 ml (0.1 mol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 28.8 g (0.05 mol) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 3h bei 100°C
20 gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 3 mal mit je 100 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 31.1 g (83 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirko-
25 nium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butylphenolat) (1) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.05 (dd, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.65 (dd, 1H), 7.60 (1H), 7.5 - 7.15 (m, 6H), 7.1 (m, 1H), 7.0 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.8 (d, 1H), 6.65 (m, 1H), 5.45 (d, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 0.95 (s, 9H).
30

Löslichkeitsvergleich:

35 50 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

50 mg der Verbindung (1) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml
40 Toluol sofort auf (Löslichkeit > 13 mmol/l).

Beispiel 1a: Katalysatordarstellung mit (1) und Polymerisation:

35,1 mg (0,047 mmol) (1) wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung in
45 Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei

140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Katalysatorsystem (0,886 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 470 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,53 kg PP/g Katalysator x h.

Vergleichsbeispiel:

Katalysatordarstellung mit Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid und Polymerisation

27,1 mg (0,047 mmol) Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung in Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Katalysatorsystem (0,897 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 410 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,46 kg PP/g Katalysator x h.

Beispiel 2: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-mono-chloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (2)

1.03 g (5 mmol) 2,4-Di-tert.-butylphenol wurden in 10 ml Toluol/1 ml THF bei Raumtemperatur mit 1.85 ml (5 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C

nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 1.19 g (2.5 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 2h bei 60°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde
5 noch 3 mal mit je 10 ml Toluol (60°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.87 g (53 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (2) erhalten.

10

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.03 (dd, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.25 - 7.2 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.1-7.0 (m, 2H), 6.9 (m, 1H), 6.8 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 6.3 (s, 1H), 5.55 (d, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.22 (s, 3H), 1.15

15 (s, 9H).

Löslichkeitsvergleich:

50 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
20 lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 50 ml Toluol (Löslichkeit ca. 2.1 mmol/l).

50 mg der Verbindung (2) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml Toluol sofort auf (Löslichkeit > 15 mmol/l).

25

Beispiel 3: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (3)

30 2.7 g (17.4 mmol) 2-Isopropyl-5-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 6.5 ml (17.4 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 5.0 (8.7 mmol) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 4h bei 100°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach
35 Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 2.5 g (41
40 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (3) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.9 (dd, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.45 - 7.08 (m, 8H), 6.65 (d, 1H), 6.55 (s, 1H),
45 6.35 (m, 1H), 5.56 (d, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.3 (m,

1H), 2.1 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.62 (d, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

5

50 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

- 10 50 mg der Verbindung (3) lösten sich bei Raumtemperatur in 4 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 18 mmol/l).

Beispiel 4: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (4)

15

3.2 g (21 mmol) 2-Isopropyl-5-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 7.8 ml (21 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 5.0 g (10.5 mmol)

- 20 Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 2h bei 100°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.36 g (22 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (4) erhalten.

- 1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.0 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.3 - 6.8 (m, 30 8H), 6.55 (dm, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.9 (d, 1H), 2.7 (hept, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.4 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.1 (d, 3H), 0.95 (d, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

35

50 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 50 ml Toluol (Löslichkeit ca. 2.1 mmol/l).

- 40 50 mg der Verbindung (4) lösten sich bei Raumtemperatur in 5 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 17 mmol/l).

Beispiel 5: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methyl-phenolat) (5)

45

1.0 g (8.2 mmol) 2,4-Di-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 3.0 ml (8.2 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 1.9 g (4.0 mmol) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 8h bei 60°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf ca. 7 ml wurde der bei -30°C ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.65 g (29 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat) (5) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.96 (dd, 1H), 7.6 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.1 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.65 (m, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.93 (d, 1H), 2.4 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.24 (s, 3H).

Beispiel 6: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.pentylphenolat) (6)

0.85 g (3.5 mmol) 2,4-Di-tert.-pentyl-phenol wurden in 10 ml Toluol/1 ml THF bei Raumtemperatur mit 1.3 ml (3.5 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 1.0 (1.74 mmol) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 4h bei 100°C gerührt, mit 40 ml Toluol verdünnt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf 10 ml wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.85 g (63 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.pentyl-phenolat) (6) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.00 (d, 1H), 7.74 (t, 2H), 7.64-7.57 (m, 2H), 7.45 - 7.27 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.98 (m, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.52 (dd, 1H), 5.38 (d, 1H), 2.78 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.46 (quart., 2H), 1.41 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.22 (m, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.57 (t, 3H), 0.39 (t, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

50 mg Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-dichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml 5 Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

55 mg der Verbindung (6) lösten sich bei Raumtemperatur in 4 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 17.7 mmol/l).

10

15

20

25

30

35

40

45

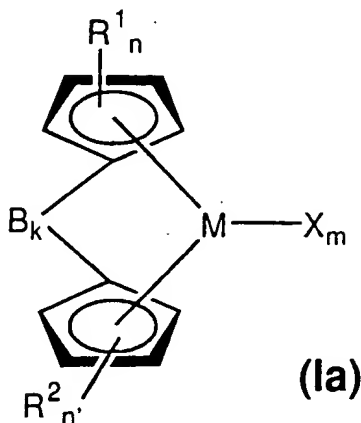
Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der Formel (Ia)

5

10

15



worin

20 M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

25 R¹ gleich oder verschieden sind und ein Rest SiR₃¹² ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, 30 oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder 35 C₁-C₁₂-Alkoxy ist,

oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches 40 seinerseits substituiert sein kann,

R² gleich oder verschieden sind und Rest SiR₃¹² ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, 45 C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

- oder R^2 eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist,
- oder zwei oder mehrere Reste R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^2 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- n gleich 1 bis 5 für $k = 0$, und n gleich 0 bis 4 für $k = 1$ ist,
- 15 n' gleich 1 bis 5 für $k = 0$, und n' gleich 0 bis 4 für $k = 1$ ist,
- m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,
- k gleich Null oder 1 ist, wobei für $k = 0$ ein unverbrücktes Metallocen, für $k = 1$ ein verbrücktes Metallocen vorliegt, wobei $k = 1$ bevorzugt ist, und
- 20 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet, bedeutet

umfassend die Schritte:

25

- a) Umsetzung der Verbindung der Formel (Ia) mit einer Ligandenaustausch-komponente



30

worin

- 35 M^1 ein Kation oder Kationfragment, insbesondere Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumskation ist,

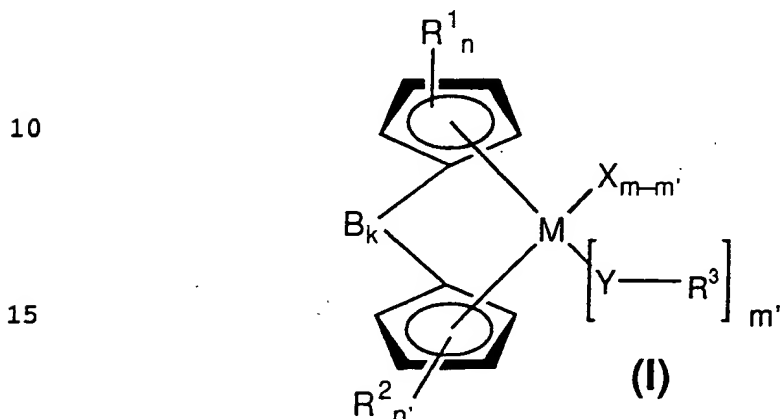
- 40 R^3 gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C_1 - C_{40} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl oder fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl ist,

45

Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR^3_2 , NR^3 , $\text{NR}^3(\text{CO})-$, $\text{NR}^3(\text{SO}_2)-$, PR^3 oder $\text{P}(=\text{O})\text{R}^3$, $\text{O}(\text{CO})-$, $\text{O}(\text{SO}_2)-$ ist.

5

unter Ausbildung der Verbindung der Formel (I)



20

worin

M , R^1 , R^2 , R^3 , X , Y , n , n' , m , k , B und R^{12} die vorstehende Bedeutung haben und

m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

25

wobei die Verbindung der Formel M^1X , wobei M^1 und X die vorstehenden Bedeutungen haben, abgespalten wird, in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,

b) gegebenenfalls Abtrennung von festen Rückständen der Formel M^1X

30 c) gegebenenfalls Abtrennen des inerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches,

d) Umkristallisation der Verbindung der Formel (I) in einem aprotischen Kohlenwasserstoff,

e) Abtrennen der Verbindung der Formel (I) von der Mutterlauge.

35

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt d) ein polarer oder unpolarer, aprotischer Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt wird.

40 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt d) Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME eingesetzt wird.

45 4. Verwendung der gemäß Anspruch 1 erhaltenen Verbindung zur Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen.

5. Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 und einen Träger, sowie gegebenenfalls einen Cokatalysator.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5.
7. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 5 zur Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen.

10

15

20

25

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F17/00 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REPO, T. ET AL.: "phenoxy substituted zirconocenes in ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 541, 1997, pages 363-366, XP004093735 the whole document	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 12, 22 September 1997 (1997-09-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 162245, HINO, T. ET AL.: "metallocene catalyst for olefin polymerization and production of polyolefins" XP002128399 abstract & JP 09 176221 A (SUMITOMO) 8 July 1997 (1997-07-08)	1,4-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2000

Date of mailing of the international search report

09/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L